

PCT E S 00 10/031057
7 00 2 6 0

ES00/260 #2

OFICINA ESPAÑOLA

de

EJU

PATENTES y MARCAS

CERTIFICADO OFICIAL

Por la presente certifico que los documentos adjuntos son copia exacta de la solicitud de PATENTE de INVENCION número 9901708 , que tiene fecha de presentación en este Organismo el 21 de Julio de 1999.

Madrid, 29 de julio de 2000

El Director del Departamento de Patentes
e Información Tecnológica.

P.D.

M. MADRUGA

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)





OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

INSTANCIA DE SOLICITUD DE:

☒ PATENTE DE INVENCION ☐ MODELO DE UTILIDAD

(1) <input type="checkbox"/> SOLICITUD DE ADICION <input type="checkbox"/> SOLICITUD DIVISIONAL <input type="checkbox"/> CAMBIO DE MODALIDAD <input type="checkbox"/> TRANSFORMACION SOLICITUD EUROPEA	(2) EXPED. PRINCIPAL O DE ORIGEN MODALIDAD NUMERO SOLICITUD FECHA SOLICITUD MODALIDAD NUMERO SOLICITUD FECHA SOLICITUD
--	--

(4) SOLICITANTES(S) APELLIDOS O DENOMINACION JURIDICA

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Dpto. SECRETARIA GENERAL
REPROGRAFIA
Panamá, 1 - Madrid 28071

(5) DATOS DEL PRIMER SOLICITANTE

DOMICILIO CTT-CAMINO DE VERA S/N
LOCALIDAD VALENCIA
PROVINCIA VALENCIA
PAIS RESIDENCIA ESPAÑA
NACIONALIDAD ESPAÑA

TELEFONO 96-3877409
CODIGO POSTAL 46022
CODIGO PAIS ES
CODIGO NACION ES

(6) INVENTORES

☐ EL SOLICITANTE ES EL INVENTOR

☒ EL SOLICITANTE NO EL INVENTOR O UNICO INVENTOR

(8) MODO DE OBTENCION DEL DERECHO

☒ INVENC. LABORAL ☐ CONTRATO ☐ SUCESION

APELLIDOS

NOMBRE

NACIONALIDAD

COD. NACION

ÁLVARO RODRÍGUEZ
GARCÍA GÓMEZ
GILBERT

MERCEDES
HERMENEGILDO
ANDREW

ESPAÑOLA
ESPAÑOLA
INGLESA

ES
ES
GB

(9) TITULO DE LA INVENCION

UN MATERIAL ÚTIL COMO CONDUCTOR ELÉCTRICO QUE COMPRENDE POLIACETILENO O POLIACETILENOS SUSTITUIDOS INCORPORADOS EN UN SOPORTE MESOPOROSO, PROCEDIMIENTO PARA OBTENER EL MATERIAL Y CONDUCTORES QUE COMPRENDEN EL MATERIAL

(10) INVENCION REFERENTE A PROCEDIMIENTO MICROBIOLÓGICO SEGUN ART. 25.2 L.P.

☐ SI ☐ NO

(11) EXPOSICIONES OFICIALES

LUGAR

FECHA

(12) DECLARACIONES DE PRIORIDAD

PAIS DE ORIGEN

COD. PAIS

NUMERO

FECHA

(13) EL SOLICITANTE SE ACOGE A LA EXENCION DE PAGO DE TASAS PREVISTA EN EL ART. 162 L.P.

☐ SI ☐ NO

(14) REPRESENTANTE

APELLIDOS

NOMBRE

CODIGO

DOMICILIO

LOCALIDAD

PROVINCIA

COD. POSTAL

(15) RELACION DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN

☒ DESCRIPCION, N° DE PAGINAS.....
☒ REIV. INDICACIONES, N° DE PAGINAS.
☒ DIBUJOS, N° DE PAGINAS.....
☒ RESUMEN
☐ DOCUMENTO DE PRIORIDAD
☐ TRADUCCION DEL DOCUMENTO DE PRIORIDAD

☐ DOCUMENTO DE REPRESENTACION
☐ PRUEBAS
☐ JUSTIFICANTE DEL PAGO DE TASAS
☒ HOJA DE INFORMACIONES COMPLEMENTARIAS
☐ OTROS

FIRMA DEL FUNCIONARIO

FIRMA DEL SOLICITANTE O REPRESENTANTE

(16) NOTIFICACION DE PAGO DE LA TASA DE CONCESION

Se le notifica que esta solicitud se considerará retirada si no procede al pago de la tasa de concesión para el pago de esta tasa dispone de tres meses a contar desde la publicación del anuncio de la concesión en el BOP. Mas los diez días que establece el art. 81 del R.D. 10-10-86.

Fdo.: Justo Nieto Nieto
Recor

EL MO. SR. DIRECTOR DE LA OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

UNE-A-4 MOD-31011

1. O.E.P.M. Expediente

P9901/08

NUMERO DE SOLICITUD

Registre General

FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN LUGAR DISTINTO OEPM

ENTRADA Nº

10815

FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN LUGAR DISTINTO OEPM

(3) LUGAR DE PRESENTACION

CODIGO

DISCUTIENDO

96

NOMBRE

DNI



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

NUMERO DE SOLICITUD

P9901708

FECHA DE PRESENTACION

HOJA INFORMACIONES COMPLEMENTARIAS

☒ PATENTE DE INVENCION

☐ MODELO DE UTILIDAD

(4) SOLICITANTES	APELLIDOS O RAZON SOCIAL	NOMBRE	DNI

(6) INVENTORES	APELLIDOS	NOMBRE	NAC.
CARDIN		DAVID	GB

(11) EXPOSICIONES OFICIALES	
LUGAR:	FECHA:

(12) DECLARACIONES DE PRIORIDAD			
PAIS DE ORIGEN	CODIGO	NUMERO	FECHA



PATENTE

RESUMEN Y GRAFICO

NUMERO DE SOLICITUD

P9901708

FECHA DE PRESENTACION

RESUMEN (Máx. 150 palabras)

Un material útil como conductor eléctrico que comprende un polímero conductor incorporado en canales dentro de un soporte poroso, en el que el polímero es poliacetileno o un derivado de poliacetileno, en el que el polímero está formado por polimerización de vapores de monómero acetilénicos, previamente adsorbidos en canales libres de agente director de estructura del soporte que proporcionan un encapsulado del polímero que protege el polímero contra la oxidación por oxígeno medioambiental, siendo el soporte un aluminosilicato mesoporoso modificado que presenta un diámetro de poro medio entre 2nm y 100nm, tal como un aluminosilicato de fase hexagonal de tipo MCM-41 o un aluminosilicato de fase cúbica de tipo MCM-48.

También se describe un procedimiento para la preparación de este material y materiales conductores, por ejemplo electrodos para baterías y superficies conductoras, que comprenden estos materiales.

GRAFICO

ESPAÑOLA DE PATENTES

OFICINA



Y MARCAS

DATOS DE PRIORIDAD

(31) NUMERO

(32) FECHA

(33) PAIS

A1

(12) PATENTE DE INVENCION

(21) NUMERO DE SOLICITUD

(22) FECHA DE PRESENTACION

P 9 9 0 1 7 0 8

(71) SOLICITANTE (S)
UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA

NACIONALIDAD
ESPAÑOLA

DOMICILIO CTT-CAMINO DE VERA S/N
VALENCIA

46022 VALENCIA

(72) INVENTOR (ES)

(73) TITULAR (ES)

(11) N.º DE PUBLICACION

(45) FECHA DE PUBLICACION

(62) PATENTE DE LA QUE ES
DIVISIONARIA

GRAFICO (SOLO PARA INTERPRETAR RESUMEN)

(51) Int. Cl.

(54) TITULO

UN MATERIAL ÚTIL COMO CONDUCTOR ELÉCTRICO QUE
COMPRENDE POLIACETILENO O POLIACETILENOS
SUSTITUIDOS INCORPORADOS EN UN SOPORTE MESOPOROSO,
PROCEDIMIENTO PARA OBTENER EL MATERIAL Y
CONDUCTORES QUE COMPRENDEN EL MATERIAL

(57) RESUMEN

Un material útil como conductor eléctrico que comprende un polímero conductor incorporado en canales dentro de un soporte poroso, en el que el polímero es poliacetileno o un derivado de poliacetileno, en el que el polímero está formado por polimerización de vapores de monómero acetilénicos, previamente adsorbidos en canales libres de agente director de estructura del soporte que proporcionan un encapsulado del polímero que protege el polímero contra la oxidación por oxígeno medioambiental, siendo el soporte un aluminosilicato mesoporoso modificado que presenta un diámetro de poro medio entre 2nm y 100nm, tal como un aluminosilicato de fase hexagonal de tipo MCM-41 o un aluminosilicato de fase cúbica de tipo MCM-48.

También se describe un procedimiento para la preparación de este material y materiales conductores, por ejemplo electrodos para baterías y superficies conductoras, que comprenden estos materiales.

TÍTULO DE LA INVENCIÓN

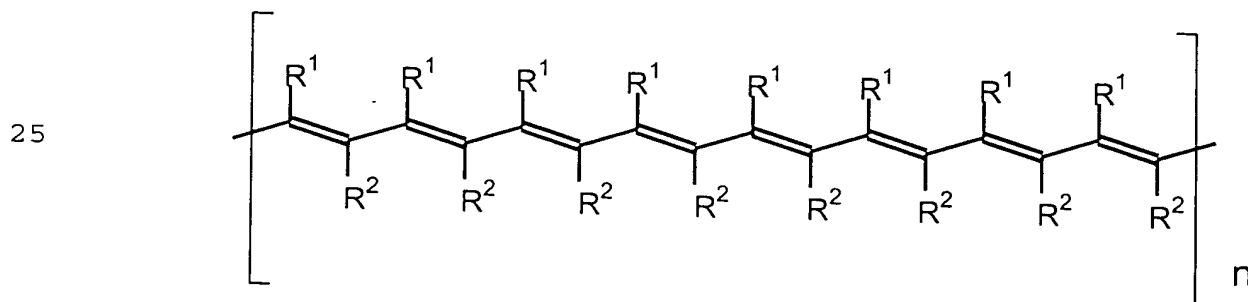
UN MATERIAL ÚTIL COMO CONDUCTOR ELÉCTRICO QUE
 COMPRENDE POLIACETILENO O POLIACETILENOS SUSTITUIDOS
 INCORPORADOS EN UN SOPORTE MESOPOROSO, PROCEDIMIENTO PARA
 5 OBTENER EL MATERIAL Y CONDUCTORES QUE COMPRENDEN EL
 MATERIAL

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCIÓN

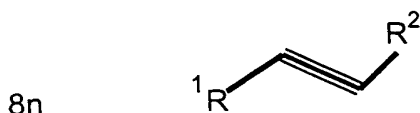
La presente invención se refiere a polímeros orgánicos conductores
 eléctricos, más concretamente a materiales conductores compuestos por un soporte
 10 inorgánico y específicamente a materiales conductores en los que el soporte
 inorgánico incorpora un polímero eléctricamente conductor.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR A LA INVENCIÓN

Existen una serie de polímeros orgánicos que en un determinado estado de
 oxidación presentan una alta conductividad eléctrica y que, por este motivo, se
 15 denominan polímeros orgánicos conductores (Novák, Müller et al. "Electrochemically
 Active Polymers for Rechargeable Batteries" (1997), Chem. Rev., 97:207-281).
 Aunque, en tales polímeros, la unidad monomérica que se repite a lo largo del
 polímero puede ser muy variada, estructuralmente tienen en común la presencia de
 una subestructura lineal de dobles enlaces C=C conjugados. Entre estos polímeros
 20 orgánicos conductores, el más simple y con respecto al cual se ha descrito una
 conductividad eléctrica más elevada figura el poliacetileno y poliacetilenos
 sustituidos que presentan la fórmula estructural



y que se obtiene por polimerización de monómeros alquino con la fórmula
 estructural



5 siendo R^1 y R^2 H ó un sustituyente tal como grupos alquilo de menos de cuatro carbonos (Me, Et, Pr, *i*-Pr, Bu), grupos fenilo con o sin sustitución en posición para (con grupos como Me, Et, MeO, HO, etc.), grupo ciano y metoxicarbonilo.

10 Las propiedades de la cadena básica de poliacetileno pueden controlarse mediante la presencia de sustituyentes electrodonadores o electroaceptores. Al respecto, se ha descrito la síntesis de poliacetilenos sustituidos a partir de poliacetilenos apropiados mediante el empleo de metales de transición wolframio y molibdeno (Masuda y Higashimura: Polyacetylenes with Substituents: Their Synthesis and Properties" (1987), Adv. Polym. Sci., 81:121-165).

15 La existencia de conjugación extendida a lo largo del polímero conductor no es en sí suficiente para dotar al poliacetileno de una alta conductividad eléctrica puesto que en estado neutro estos materiales se comportan como aislantes. Por ello, es necesario proceder a la introducción de carga eléctrica (=dopado) en el polímero bien sea ésta positiva (=dopado tipo *p*) o negativa (=dopado tipo *n*). La

20 conductividad se manifiesta a partir de un cierto umbral de carga.

A pesar de que los polímeros orgánicos conductores podrían aplicarse, desde el punto de vista práctico, como sustitutivos de conductores metálicos en circuitos impresos y como electrodos, su aplicación en la práctica industrial ha estado limitada fundamentalmente por dos motivos: i) la dificultad de la síntesis de poliacetileno y de sus derivados, y ii) la gran inestabilidad de los poliacetilenos, particularmente tras ser dopados, que da lugar a su degradación oxidativa en presencia de oxígeno que conlleva la destrucción de la cadena de poliacetileno por reacción con el oxígeno molecular. Ello resulta en que los poliacetilenos y sus derivados deben manejarse en atmósfera de gases inertes o a vacío, lo que complica significativamente la

30 manufactura y el manejo de elementos conductores que emplean estos materiales.

Se han descrito materiales en los que se combinan polímeros orgánicos conductores con soportes minerales (Cox and Stucky: "Polymerization of Methylacetylene in Hydrogen Zeolites" (1991), J. Phys. Chem., 95:710-720; Pereira, Kokotailo et al.: "Acetylene Polymerization in a H-ZSM-5 Zeolite" (1991), J. Mater. Chem., 3(8):867-872; Lewis, Millar et. al.: "Trans-Polyacetylene on Sodium and Cesium Mordenites: A Resonance Raman Spectroscopic Study" (1993), Chem. Mat., 5:1509-1517; Millar, Lewis et al.: "Raman-Spectroscopic Study of the Formation of Polyacetylene within Zeolite Channels" (1993), J. Mater. Chem., 3:867-

872) obtenidos mediante la preparación de poliacetileno y polipropino en los canales de zeolitas microporosas de tamaño de poro mediano, a saber Zeolita ZSM-5 con canales elípticos de 0,54 x 0,56nm, y de tamaño de poro mayor, a saber mordenita con canales de un diámetro medio de 0,74nm.

También se ha descrito la polimerización directa de pirrol y de tiofeno para dar respectivamente polipirrol y politiofeno en el interior del aluminosilicato mesoporoso MCM-41 (Wu and Bein: "Conducting Carbon Wires in Ordered Nanometer-Sized Channels" (1994), Science, 266:705-709; Wu and Bein: "Conducting Polymer Wires in Mesopore Hosts" (1994), Stud. Surf. Sci. Catal., 84: 2269-2276; Wu and Bein: "Polyaniline Wires in Oxidant-Containing Mesoporous Channel Hosts" (1994), Chem. Mater., 6(8): 1109-1112; McCann, Millar et al.: "Formation of Polypyrrole and Polythiophene within Cu²⁺ Mordenite and H⁺ Mordenite Hosts Studied by EPR and UV-VIS Spectroscopy" (1995), J. Chem. Soc. Faraday Trans., 91(23): 4321-4328).

Los materiales anteriormente mencionados no permiten conseguir contenidos de polímero orgánico conductor en los soportes inorgánicos suficientemente elevados como para estos materiales encuentren utilidad en aplicaciones industriales. Así, el volumen interior disponible para la polimerización en zeolitas y mordenitas es insuficiente para conseguir alojar cantidades mayores de polímero conductor mayores del 10% lo cual se consigue, además, sin conseguir los polímeros con la suficiente pureza. Adicionalmente, el tamaño reducido de los poros de los soportes microporosos zeolíticos no permite que los soportes alojen polímeros orgánicos sustituidos con grupos voluminosos, como por ejemplo el fenilo

(u otros fenilos sustituidos de fórmula $R-C_6H_4$ donde R puede ser un grupo alquilo de menos de cuatro carbonos, así como un grupo metoxi o hidroxil).

Por otra parte, los polímeros polipirrol y politiofeno son estructuralmente diferentes del poliacetileno y de sus derivados.

5

OBJETOS DE LA INVENCIÓN

La presente invención tiene por objeto proporcionar materiales útiles como conductores eléctricos que comprenden un soporte incorporando un polímero orgánico conductor, poliacetileno o derivados del poliacetileno, que proteja el
10 polímero de la oxidación por el oxígeno medioambiental, sean fácilmente manufacturables y sean susceptibles de contener el polímero conductor en una proporción suficiente para aprovechar las cualidades de conductividad, y permitan el dopado del polímero conductor de una forma simple y eficaz.

La invención también tiene por objeto un procedimiento para la preparación
15 de estos materiales.

Un ulterior objeto de la invención es el de proporcionar conductores eléctricos que incorporan los materiales anteriormente mencionados.

Otros objetos y ventajas de la invención se harán aparentes en la descripción de la invención que se expondrá a continuación.

20

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un material útil como conductor eléctrico que comprende un polímero conductor incorporado en canales dentro de un soporte poroso, en el que el polímero es poliacetileno o un derivado de poliacetileno, en el que el polímero está formado por polimerización de vapores de
25 monómero acetilénicos, previamente adsorbidos en canales libres de agente director de estructura del soporte, encapsulando el soporte al polímero de tal forma que el polímero queda protegido contra la oxidación por oxígeno medioambiental, y el soporte es un aluminosilicato mesoporoso modificado que presenta un diámetro de poro medio entre 2nm y 100nm.

En una realización preferida de la invención, el soporte es un aluminosilicato con un diámetro de poro medio de 3,2nm. En otra realización preferida, el diámetro de poro medio del soporte es de 6,2nm.

5 Soportes especialmente adecuados son los que están constituidos por aluminosilicatos de fase hexagonal de tipo MCM-41 o de fase cúbica de tipo MCM-48.

En una realización preferente de la invención, el aluminosilicato está modificado por intercambio iónico con iones metálicos de transición, o por impregnación mediante la introducción de iones metálicos de transición. Tales iones metálicos pueden ser iones Fe^{3+} , Cu^{2+} y, especialmente, Ni^{2+} . Como fuentes de tales iones son particularmente adecuados $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ y $\text{Ni}(\text{AcO})_2$.

De acuerdo con lo anteriormente indicado, los polímeros orgánicos conductores son poliacetileno y poliacetilenos sustituidos por ejemplo con grupos metilo, fenilo, fenilos para sustituidos, ciano, metoxycarbonil. Dichos polímeros 15 pueden estar presentes en estado neutro y activarse, para el uso correspondiente, añadiendo cargas positivas consistente en un dopado p o cargas negativas consistente en un dopado n .

La invención también se refiere a un procedimiento para preparar los materiales antes mencionados, el cual consiste en incorporar un polímero conductor 20 en canales dentro de un soporte poroso, en el que el polímero es poliacetileno o un derivado de poliacetileno, cuyo procedimiento se describirá a continuación.

En una primera etapa, se elige un soporte constituido por un aluminosilicato modificado mesoporoso, el cual que presenta un diámetro de poro medio entre 2nm y 100nm. De acuerdo con lo más arriba indicado referente a la descripción de la invención, pueden emplearse aluminosilicatos de tipo MCM-41 y MCM-48. Estos aluminosilicatos pueden obtenerse mediante métodos en sí convencionales, básicamente consistentes en una cristalización hidrotermal de una mezcla de geles de silicato y aluminato en presencia de disoluciones concentradas de agentes surfactantes de tipo alquiltrimetilamonio (Beck, Vartuli, et al.: "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates" (1992), J. Am. Chem. Soc., 114:10834-10843; Behrens: "Mesoporous Inorganic Solids" (1993), 25 30

Adv. Mater., 5:127-132; Behrens and Haak: "Ordered Molecular Arrays as Templates: A New Approach to Synthesis of Mesoporous Materials" (1993), Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 32(5):696-699). En estos métodos, la longitud de la cadena del grupo alquilo del alquiltrimetilamonio, la concentración del surfactante y el tiempo

5 de cristalización ejercen una influencia sobre el tamaño de poro del aluminosilicato final. En una realización típica de estos procedimientos, se emplea una mezcla de bromuro de cetiltrimetilamonio e hidróxido de tetrametilamonio (aprox. 15% en peso)

que se mantiene, sin agitación, en un autoclave con reactor de acero recubierto de TEFLÓN a unos 130°C a presión autógena durante 24 horas. Concentraciones más

10 elevadas de agente surfactante, tiempos de cristalización más largos suelen conducir a materiales mesoporosos expandidos con un mayor diámetro medio de poro. Para obtener aluminosilicatos útiles en relación con la presente invención se eligen los parámetros del método de preparación del aluminosilicato mesoporoso de tal forma que se obtiene un tamaño de poro adecuado, por ejemplo entre 2,5 y

15 6,2nm, con relaciones Si/Al de por ejemplo entre ∞ y 13.

Para realizar el procedimiento de la invención, el agente director de estructura habitualmente presente en los canales del aluminosilicato debe haberse eliminado del aluminosilicato. La eliminación del agente director de estructura puede realizarse

mediante extracción exhaustiva con un disolvente adecuado. Así, cuando el agente 20 director de estructura, como es el caso de los aluminosilicatos de tipo MCM-41 y MCM-48, está comprendido por cationes alquiltrimetilamonio, un disolvente adecuado es el metanol. Durante la extracción se comprueba el grado de avance de

la extracción por análisis de combustión (C y N). Alternativamente, la eliminación del agente director de estructura presente en el aluminosilicato puede realizarse 25 mediante calcinación controlada en un horno utilizando una rampa suave de temperaturas hasta 550°C, primero bajo corriente de nitrógeno y, en la fase final, bajo corriente de aire. Tanto en la eliminación por extracción con disolvente como en la eliminación por calcinación controlada, se da por terminada cuando el contenido en C, medido por análisis de combustión, es inferior al 0.05% en peso comparado 30 con el valor inicial. Típicamente, los aluminosilicatos de tipo MCM-41 y MCM-48

tienen un contenido inicial de aproximadamente un 54% en peso en materia orgánica.

Debe tenerse en cuenta que, como es sabido, en un gran número de aluminosilicatos mesoporosos, la eliminación del agente director de estructura produce un colapso progresivo de los mesoporos que puede estibar en un colapso completo en cuestión de varios meses. Por tanto, en aluminosilicatos mesoporosos de este tipo, es conveniente usarlos como soporte en la fabricación de los materiales de la presente solicitud antes de haber pasado unos 15 días desde la eliminación del agente director de estructura.

Una vez despojado del agente director de estructura, en una primera fase del procedimiento, el aluminosilicato se somete a deshidratación. Esta deshidratación puede realizarse por calentamiento del aluminosilicato a aproximadamente 300°C a una presión de vacío de unos 10^{-2} torr durante 24 horas.

En una segunda etapa, se prepara una corriente gaseosa de un monómero acetilénico, como por ejemplo acetileno o de un acetileno sustituido, convenientemente tratada para que esté libre de impurezas, humedad y de otros gases residuales.

En una tercera etapa, se realiza un tratamiento consistente en la impregnación del aluminosilicato con el vapor de los monómeros, de tal manera que los canales del aluminosilicato quedan rellenos de los monómeros. Una vez que se encuentran adsorbidos en los canales del aluminosilicato, los monómeros polimerizan. Convenientemente, para conseguir materiales más uniformes, el aluminosilicato se agita magnéticamente durante la impregnación con los vapores del polímero. Si bien la polimerización se produce en cierta medida a condiciones ambiente, es conveniente realizar esta tercera etapa a una temperatura entre 25 y 400°C para conseguir una incorporación y polimerización máximas, de los polímeros. Típicamente, este tratamiento se lleva a cabo en fase de vapor en condiciones ambiente o a alta presión de vapor, en un reactor, como por ejemplo un reactor de tipo Schlenk, que contiene el aluminosilicato. Tras finalizar el tratamiento se evacua el reactor al vacío. Este tratamiento puede repetirse hasta que se haya

alcanzado la impregnación necesaria, o hasta que se haya conseguido una impregnación máxima. En la práctica se ha conseguido una impregnación máxima repitiendo la tercera etapa un total de tres veces. Al final de esta tercera se deja enfriar al material comprendido por el aluminosilicato y el polímero, hasta
5 temperatura ambiente.

El tiempo de reacción influye sobre el grado de polimerización que se alcanza. Así, conforme progresa la reacción, puede observarse un cambio del aluminosilicato mesoporoso desde un color blanco inicial hacia un gris o, hasta un color negro. Teniéndose en cuenta que el poliacetileno es básicamente negro, el
10 grado de oscurecimiento del soporte impregnado durante la reacción es indicativo del grado de polimerización del acetileno en poliacetileno.

En el caso del acetileno comercial sin sustituir es conveniente, a fin de eliminar acetona, humedad y otras impurezas que pueden estar presentes, burbujeando el gas a través de un recipiente lavador de ácido sulfúrico concentrado
15 y luego a través de NaOH.

De acuerdo con lo más arriba indicado, el aluminosilicato preferentemente está modificado por intercambio iónico con iones metálicos de transición en disolución acuosa o por impregnación mediante la introducción de iones metálicos de transición.

20 La modificación por intercambio iónico se realiza preferentemente cuando el aluminosilicato contiene Al en cantidades elevadas y consiste básicamente en un tratamiento en el que se contacta el aluminosilicato con una disolución acuosa concentrada que contiene alguno de los metales de transición más arriba especificados. En una realización preferente de la invención, esta disolución es de
25 $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ y típicamente de concentración entre 0.4-0.8M, empleándose por ejemplo una relación sólido/líquido de aproximadamente 1:10. El tiempo de contacto entre el aluminosilicato con una disolución acuosa del tipo descrito debería ser convenientemente inferior a 30 minutos para reducir al mínimo la influencia negativa de la disolución sobre la estructura del aluminosilicato. Cuando se desea obtener
30 niveles de intercambio más elevados, también puede volverse a contactar el aluminosilicato con una disolución más concentrada, típicamente de 1M. Este

tratamiento de intercambio iónico para modificar el aluminosilicato también puede aplicarse análogamente cuando se elige un ion metálico de transición distinto a Ni.

Por otra parte, cuando se trata de un aluminosilicato en el que la relación Si/Al es ∞ , su modificación se realiza preferentemente mediante un tratamiento de impregnación en el que se mezclan mecánicamente el aluminosilicato y la fuente del compuesto (por ejemplo $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ o, preferentemente, $\text{Ni}(\text{AcO})_2$) que contiene el ión metálico de transición, en una relación entre 100:5 y 100:0,1, calentándose la mezcla resultante progresivamente, preferentemente hasta unos 300°C.

Se ha podido comprobar que la formación de los polímeros en el soporte mesoporoso de aluminosilicato es especialmente eficaz cuando el aluminosilicato presenta un nivel de intercambio elevado.

La estructura final del aluminosilicato intercambiado con iones de metales de transición se caracteriza por un determinado patrón de rayos X indicativa de la cristalinidad, y por una determinada capacidad de adsorción isoterma de gases indicativa de la mesoporosidad y del área superficial. Normalmente, puede observarse que la modificación de los aluminosilicatos modificados por intercambio con iones de metales de transición, da lugar a una reducción de los valores de cristalinidad de hasta más del 40% y de área superficial en hasta más del 10%, con respecto a los valores correspondientes a los aluminosilicatos no-modificados. A modo de ejemplo, el material MCM-41 con un tamaño de poro de 3,2nm sufre, tras dos intercambios sucesivos de $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ una reducción en el número de cuentas de pico de 2θ 2,4° del 50% y una disminución en el área superficial (según el algoritmo BET) desde un valor inicial de 850m²/g hasta 700m²/g. Aún así siguen presentando una elevada mesoporosidad y son idóneos como soportes en los materiales de la presente invención.

La matriz rígida del aluminosilicato empleado según la invención contiene centros activos que actúan como centros catalíticos del proceso de polimerización. Tras la polimerización, los canales del aluminosilicato se encuentran repletos de las cadenas del polímero y sus paredes inorgánicas inertes actúan como fundas

protectoras. De esta manera, la tendencia de los polímeros a descomponerse queda drásticamente reducida. Ello implica que estos materiales pueden almacenarse y procesarse en ambientes en el que esté presente oxígeno sin merma de sus propiedades.

5 El dopado de los materiales conductores de la presente invención, es decir, la oxidación o reducción de los polímeros encapsulados en el interior de los aluminosilicatos mesoporosos, consiste en cargar el polímero encapsulado positivamente mediante un dopado de tipo p o negativamente mediante un dopado de tipo n . El dopado puede realizarse por medios químicos o electroquímicos.

10 Para el dopado electroquímico de los materiales de la presente invención se procede a la preparación de electrodos modificados según métodos en sí convencionales, aplicándose finalmente un potencial eléctrico positivo (para un dopado p) o negativo (para un dopado n).

15 Para obtener un material dopado químico de tipo p , se parte de aluminosilicatos mesoporosos intercambiados con Cu^{2+} ya que, tras la polimerización, se produce una reducción de Cu^{2+} a Cu^+ que a su vez implica la oxidación del polímero. También puede usarse Sn^{4+} u otro ión metálico que pueda sufrir reducción tras la formación del polímero.

20 Por otra parte, para obtener un material dopado de tipo n , se parte de aluminosilicatos mesoporosos que contienen Ni^{2+} que se someten a una reducción previa bajo corriente de hidrógeno a unos 500°C . Mediante esta reducción se consigue la transformación de Ni^{2+} en $\text{Ni}(0)$, pudiéndose apreciar esta transformación visualmente por un progresivo ennegrecimiento del aluminosilicato que al final está totalmente negro. El aluminosilicato que contiene átomos de $\text{Ni}(0)$ tiene que manejarse y almacenarse en atmósfera inerte en completa ausencia de oxígeno y humedad. La polimerización de los monómeros en soportes de aluminosilicatos mesoporosos de $\text{Ni}(0)$ se lleva a cabo siguiendo el procedimiento anteriormente descrito.

25 La invención también se refiere a conductores eléctricos que comprenden los materiales antes descritos. Tales conductores pueden ser por ejemplo electrodos

para baterías, especialmente baterías de litio, superficies conductoras para displays, superficies conductoras para dispositivos luminosos, y similares.

Típicamente, un electrodo según la invención se prepara recubriendo un soporte inerte conductor vitrificado y pulido, con una pasta compuesta al menos por una mezcla del material conductor, grafito en polvo y parafina con aglutinante, por ejemplo en una proporción en peso de entre 80:15:5 y 10:85:5 y dejando secar el electrodo así obtenido. En general, proporciones más reducidas de aluminosilicato ~~conteniendo polímero y mayores de grafito como por ejemplo de hasta 50:40:10~~ disminuyen notablemente la resistividad de la pasta. Una preparación preferente de la invención utiliza una proporción entre aluminosilicato conteniendo: polímero:grafito:parafina de 35:60:5

Las superficies conductoras de acuerdo con la invención típicamente se obtienen a partir del depósito sobre un soporte conductor inerte, de una capa de una suspensión del material mesoporoso incorporando poliacetileno según la invención en un disolvente orgánico, como por ejemplo acetona, añadiéndose, tras dejar secar al aire, una disolución acuosa, por ejemplo al 10%, de alcohol polivinílico.

Los conductores así preparados, sean en pasta o en capa, se someten a un potencial eléctrico positivo (por ejemplo de +2,0V, para un dopado p) o negativo (por ejemplo de $\sim 1,7V$, para un dopado n), para conseguir respectivamente la oxidación o reducción del polímero.

Los aluminosilicatos mesoporosos que se usan en la preparación de los materiales conductores de la presente solicitud, tienen la ventaja de tener un volumen interior y una superficie interior muy superiores a las de las zeolitas y, por tanto, permiten encapsular eficazmente cantidades mayores del 30% de poliacetilenos y derivados del policacetileno, suficientes para una gran parte de aplicaciones industriales.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Los siguientes ejemplos ilustrarán con más detalle la invención.

Ejemplo 1:

Se determinó, mediante análisis de combustión de sólidos, de diez muestras de aluminosilicato mesoporoso de tipo MCM-41, con tamaños de poros de

respectivamente 3,2nm y 6,2nm y tamaños de partícula medios de 1 μm , el contenido en ión alquiltrimetilamonio, presente como agente director de estructura en estos aluminosilicatos. Se detectó un contenido de aproximadamente 55% en peso.

5 Las muestras se sometieron a extracción exhaustiva convencional, utilizando metanol como disolvente para eliminar el agente director de estructura, comprobándose el avance de la eliminación mediante análisis de combustión de C.

10 A continuación se introdujo los iones Ni^{2+} contactando los sólidos sucesivamente con dos disoluciones acuosas de $\text{Ni}(\text{AcO})_2$ 0.6 y 1 M por espacio de 20 minutos. El contenido final de Ni^{2+} fue en torno al 3% en peso para el aluminosilicato de 3,2nm y de 0,5 para el aluminosilicato de 6,2 nm.

Posteriormente, las muestras se sometieron a deshidratación por calentamiento a 300°C a una presión de 10^{-2} torr durante 24 horas.

Ejemplo 2:

15 Cinco muestras de MCM-41 con un tamaño medio de poro de 3,2nm y otras cinco muestras de MCM-41 de tamaño medio de poro de 6,2nm se depositaron en viales independientes de 5 ml de capacidad que se acoplan herméticamente a un reactor de tipo Schlenk provisto de un tambor que permite el tratamiento simultáneo de cinco muestras a temperatura controlada al que se introdujo gas acetileno comercial, previamente depurado mediante burbujeo por un recipiente con ácido sulfúrico
20 concentrado y un ulterior recipiente con NaOH, a una presión de 1 atm y durante cinco minutos, y se sometieron a distintas temperaturas. Finalmente, se evacuó el reactor a vacío y las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Este ciclo se repitió tres veces.

25 Se pudo observar que la temperatura ejerció una influencia fundamental sobre la polimerización del acetileno en el reactor. Así, pudo establecerse cuantitativamente la cantidad de polímero formado mediante análisis de combustión del sólido para determinar el contenido total en C de los materiales obtenidos. Los resultados de los análisis se muestran en la tabla I.

Tabla I: Efecto de la temperatura de reacción en el contenido de carbono para la reacción de acetileno en presencia de aluminosilicatos mesoporosos

5

Temperatura (°C)	Contenido de C (% en peso)	
	MCM-41 (3,2nm)	MCM-48 (6,2nm)
Ambiente	5,88	3,91
90	6,47	5,94
150	26,39	2,06
225	32,52	27,51
300	51,65	29,62

De acuerdo con lo que se desprende de los valores indicados en la tabla I, el contenido máximo conseguido para el poliacetileno es del 51%. Este valor es notable y permite aplicaciones tales como el uso del material como electrodos en baterías de litio que exigen un alto contenido en componente electroactivo. De hecho, comparándose el contenido de C en las muestras iniciales (54% en peso de alquiltrimetilamonio) con el valor de MCM-41 de 3,2nm a una temperatura de 300°C, es indicativo de que la mayor parte de los canales del aluminosilicato mesoporoso; inicialmente ocupada por el agente director de estructura, ha quedado ocupada por poliacetileno.

De acuerdo con el conocimiento actual de los materiales mesoporosos, la máxima densidad de empaquetamiento de un huésped orgánico en el interior de los canales, corresponde a la del agente director de estructura. Por consiguiente, puede concluirse que mediante el procedimiento de la presente invención se consiguió el llenado casi completo de los espacios interiores del aluminosilicato con una eficacia y grado de empaquetamiento similares al del agente director de estructura.

Ejemplo 3: Las muestras preparadas según el ejemplo 2 se analizaron en cuanto a la presencia y pureza de poliacetileno sintetizado en el interior del aluminosilicato mesoporoso. Pudo constatarse que

- i) los espectros FT-Raman de las muestras coinciden con los descritos en la literatura química (Lewis, Millar et. al.: "Trans-Polyacetylene on Sodium and Cesium Mordenites: A Resonance Raman Spectroscopic Study" (1993), Chem. Mat., 5:1509-1517; Millar, Lewis et al.: "Raman-Spectroscopic Study of the Formation of Polyacetylene within Zeolite Channels" (1993), J. Mater. Chem., 3:867-872) para los poliacetileno, siendo las absorciones más características en las bandas de 1490 y 1110 cm^{-1} ;
- ii) los espectros UV/vis obtenidos por reflectancia difusa coinciden con los descritos (Cox and Stucky: "Polymerization of Methylacetylene in Hydrogen Zeolites" (1991), J. Phys. Chem., 95:710-720; Pereira, Kokotailo et al.: "Acetylene Polymerization in a H-ZSM-5 Zeolite" (1991), J. Mater. Chem., 3(8):867-872) para los poliacetilenos y se caracterizan por una absorción en todo el rango de longitudes de onda, en las que el coeficiente de extinción disminuye progresivamente al aumentar la longitud de onda;
- iii) en espectroscopía de RMN- ^{13}C de sólidos aparecen las señales correspondientes a los carbonos olefínicos entre 150 y 100ppm, junto con las señales características de cada sustituyente cuando los hay;
- iv) en espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) se confirma la presencia en la superficie externa de las partículas de aluminosilicato de carbono con una hibridación sp^2 indicativo de la presencia de poliacetileno;
- v) en espectroscopía de masas utilizando el método de bombardeo rápido de átomos (FAB-MS) se establece que el peso máximo del polímero situado en las partes más externas de la partícula de aluminosilicato es superior a 1200 dalton;
- vi) al determinarse el contenido en polímero de las muestras por termogravimetría acoplada con calorimetría diferencial de barrido, se establece que

los poliacetilenos encapsulados son térmicamente estables hasta una temperatura de 300°C.

Ejemplo 4:

Para preparar un electrodo que comprende MCM-41 de 6,2nm obtenido según el ejemplo 2, para una batería de litio se procede de la siguiente manera:

Se mezcla en un mortero 80g de aluminosilicato con 15g de polvo de grafito y se añade 5g de parafina con aglutinante (comercializada por Aldrich con el nombre aceite de nujol para espectroscopía) obteniéndose una pasta que se deposita sobre un soporte conductor inerte convenientemente pulido y se deja secar.

El electrodo así formado se somete a +2.0V para un dopado p , o, alternativamente, a -1,7V para un dopado n , para conseguir su oxidación o reducción, respectivamente. En el proceso electroquímico se emplea Pt como electrodo auxiliar y una disolución de calomelanos saturado como electrodo de referencia. Aunque el dopado se puede llevar a cabo en medio acuoso, éste se puede llevar a cabo en disolventes orgánicos como acetonitrilo y dimetilformamida. Entre los electrolitos soportes que pueden emplearse en disolvente orgánicos están el perclorato de tetraetilamonio, el hexafluorofosfato de n -butilamonio, mientras que en agua se puede usar perclorato de litio ó sodio.

Ejemplo 4:

Para preparar una superficie conductora que comprende MCM-41 de 6,2nm, preparado según el ejemplo 2, se prepara una suspensión de 1g de MCM-41 en 25 ml de acetona y se deposita sobre un soporte conductor inerte. Tras secar al aire, se añaden unas gotas de una disolución acuosa de alcohol polivinílico al 10%.

El electrodo así formado se somete a +2.0V para un dopado p , o, alternativamente, a -1,7V para un dopado n , para conseguir su oxidación o reducción, respectivamente. El proceso electroquímico se lleva a cabo empleando los mismos medios y reactivos como se ha descrito en el ejemplo 3.

REIVINDICACIONES

1. Un material útil como conductor eléctrico que comprende un polímero conductor incorporado en canales dentro de un soporte poroso, en el que el polímero es poliacetileno o un derivado de poliacetileno,

5 caracterizado porque

el polímero está formado por polimerización de vapores de monómero acetilénicos, previamente absorbidos en canales del material mesoporoso libres de agente director de estructura del soporte;

10 el soporte encapsula el polímero de tal forma que el polímero queda protegido contra la oxidación por oxígeno medioambiental; y

el soporte es un aluminosilicato mesoporoso modificado que presenta un diámetro de poro medio entre 2nm y 100nm;

15 2. Un soporte de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte es un aluminosilicato con un diámetro de poro medio de 3,2nm.

3. Un soporte de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte es un aluminosilicato con un diámetro de poro medio de 6,2nm.

20 4. Un material de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizado porque comprende un soporte de aluminosilicato incorporando un polímero comprendido por poliacetileno sustituido con grupos fenilo.

25 5. Un material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el soporte es un aluminosilicato de fase hexagonal de tipo MCM-41.

30 6. Un material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el soporte es un aluminosilicato de fase cúbica de tipo MCM-48.

7. Un material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el aluminosilicato está modificado mediante intercambio iónico con iones metálicos de transición.

5 8. Un material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el aluminosilicato está modificado por impregnación mediante la introducción de iones metálicos de transición.

10 9. Un material de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque los iones metálicos son iones Ni^{2+} .

10. Un material de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque los iones metálicos de transición son originarios de $\text{Ni}(\text{AcO})_2$.

15 11. Un material de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque los iones metálicos son iones Fe^{3+} .

20 12. Un material de acuerdo con la reivindicación 11 caracterizado porque los iones Fe^{3+} son originarios de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

13. Un material de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque los iones metálicos son iones Cu^{2+} .

25 14. Un material de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque los iones metálicos de transición son originarios de $\text{Cu}(\text{AcO})_2$.

15. Un material de acuerdo con la reivindicación 1 o 4, caracterizado porque el polímero presenta carga positiva consistente en un dopado p .

30 16. Un material de acuerdo con la reivindicación 1 o 4, caracterizado porque el polímero presenta carga negativa consistente en un dopado n .

17. Un procedimiento para preparar un material eléctricamente conductor que comprende

incorporar un polímero conductor en canales dentro de un soporte poroso, en el que el polímero es poliacetileno o un derivado de poliacetileno,

caracterizado porque comprende

deshidratar un aluminosilicato modificado que no contenga un agente director de estructura en sus canales;

preparar un vapor de un monómero acetilénico;

efectuar al menos una fase de impregnación y polimerización que comprende incorporar el vapor en los canales del aluminosilicato y someter el aluminosilicato con los monómeros a polimerización mediante un tratamiento térmico a una temperatura entre 25 y 400°C;

siendo el soporte un aluminosilicato mesoporoso modificado que presenta un diámetro de poro medio entre 2nm y 100nm.

18. Un procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque el soporte se selecciona entre un aluminosilicato de fase hexagonal de tipo MCM-41 y un aluminosilicato de fase cúbica de tipo MCM-48.

19. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, caracterizado porque el aluminosilicato se modifica mediante intercambio iónico con iones metálicos de transición en disolución acuosa antes de la fase de la polimerización.

20. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, caracterizado porque el aluminosilicato está modificado por impregnación mediante la introducción de iones metálicos de transición.

21. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19 o 20, caracterizado porque los iones metálicos se seleccionan entre iones Ni^{2+} , Fe^3 y Cu^{2+} .

5 22. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21, caracterizado porque los iones Ni^{2+} son originarios de $\text{Ni}(\text{AcO})_2$.

23. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21 caracterizado porque los iones Fe^{3+} son originarios de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

10 24. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21, caracterizado porque los iones Cu^{2+} son originarios de $\text{Cu}(\text{AcO})_2$.

15 25. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado porque el polímero encapsulado se carga positivamente mediante un dopado de tipo *p*.

20 26. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado porque el polímero encapsulado se carga negativamente mediante un dopado de tipo *n*.

27. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25 o 26, caracterizado porque el dopado se realiza electroquímicamente.

25 28. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 25 o 26, caracterizado porque el dopado se realiza químicamente.

29. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado porque la fase de impregnación y polimerización se repite tres veces.

30. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado porque el polímero es poliacetileno sustituido con grupos metilo, fenilo, fenilos para sustituidos, ciano, metoxicarbonil.

5 31. Un conductor eléctrico caracterizado porque comprende un material de acuerdo de cualquiera de las reivindicaciones 1-16.

10 32. Un conductor eléctrico caracterizado porque comprende un material preparado de acuerdo con el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 17-30.

33. Un conductor según la reivindicación 31 o 32, caracterizado porque es un electrodo en baterías, que comprende dicho material.

15 34. Un conductor según la reivindicación 31 o 32, caracterizado porque es una superficie conductora para displays, que comprende dicho material.

20 35. Un conductor según la reivindicación 31 o 32, caracterizado porque es una superficie conductora para dispositivos luminosos, que comprende dicho material.

36. Un conductor según la reivindicación 33, caracterizado porque es un electrodo en baterías de litio, que comprende dicho material.

25 37. Un conductor según la reivindicación 33 o 36, caracterizado porque el electrodo comprende
un electrodo inerte vitrificado y pulido
un recubrimiento del electrodo inerte compuesto al menos por una mezcla de dicho material, grafito en polvo y parafina con aglutinante.

38. Un conductor según la reivindicación 37, caracterizado porque el recubrimiento contiene dicho material, grafito y parafina en una proporción en peso de 80:15:5.

5 39. Un conductor según la reivindicación 34 o 35, caracterizado porque la superficie conductora es una capa obtenida a partir del depósito sobre un soporte, de una suspensión de dicho material en un disolvente orgánico con una disolución acuosa de alcohol polivinílico.

10 40. Un conductor según la reivindicación 39, caracterizado porque el disolvente orgánico es acetona.

15 41. Un conductor según la reivindicación 39, caracterizado porque la disolución acuosa de alcohol polivinílico es una disolución al 10%.

